

**П. Савчук, канд. техн. наук**

*Луцький національний технічний університет*

## **МЕТОДИ ОЦІНКИ СТРУКТУРИ МОДИФІКОВАНИХ ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИТІВ**

*Наведено характеристики модифікованих епоксидних композитів та методи оцінки структури розроблених матеріалів. Показано ефективність обробки композицій термічними та фізичними полями на етапі їх формування для досягнення оптимальних характеристик отриманих систем. Запропоновано методи регулювання структури та властивостей модифікованих епоксидних композитів.*

**P. Savchuk**

## **METHODS OF ESTIMATION OF STRUCTURE OF THE MODIFIED EPOXY COMPOSITES**

*Descriptions of the modified epoxy composites and methods of estimation of structure of the developed materials are resulted. Efficiency of treatment of compositions is rotined by the thermal and physical fields on the stage of their forming for achievement of optimum descriptions of the got systems. The methods of adjusting of structure and properties of the modified epoxy composites are offered.*

**Постановка проблеми.** Епоксидні композитні матеріали (ЕКМ) та покриття на їх основі набули широкого застосування для захисту технологічного устаткування, деталей машин та механізмів від зношування, у тому числі і в умовах дії гідроабразиву, корозії, перепадів температур в умовах сухого фрикційного контакту завдяки поєднанню показників фізико-механічних, теплофізичних, адгезійних, корозійно- та зносостійких властивостей [1-4].

Для підвищення експлуатаційних характеристик композитів сучасне матеріалознавство пропонує шляхи, що передбачають покращення взаємодії на межі розділу епоксидний зв'язувач-тверда поверхня наповнювача [3]. Актуальним у цьому напрямку досліджень є визначення сукупної дії зовнішніх полів на покращення взаємодії на межі розділу фаз [3, 4]. Найбільш значимі результати можуть бути досягнуті при дії фізичних полів на стадії структуроутворення при формуванні композитів у виробі або при нанесенні покриттів [4].

З цих позицій важливим є досягнення оптимальної структури ЕКМ в процесі їх формування. Під цим показником слід розуміти забезпечення необхідної термодинамічної, кінетичної та механічної сумісності інгредієнтів системи, досягнення максимальної фізико-хімічної взаємодії на межі розділу фаз та однорідності в макрооб'ємі композиту тощо. Дослідження механізмів керування структурними параметрами багатокомпонентної полімернаповненої системи на етапах її формування дозволить отримати матеріал з прогнозованими властивостями [5].

Тому метою даної роботи є аналіз та систематизація методів оцінки структури модифікованих ЕКМ.

**Матеріали і методи досліджень.** Як матеріал основи використано епоксидно-діанову смолу марки ЕД-20, яку полімеризували поліетиленполіаміном у присутності кремнійорганічних модифікаторів КО-921 (ГОСТ 16508-70-74), КО-08К, КО-915Б, КО-978 та КО-075, полімери на основі яких характеризуються високими діелектричними властивостями, хімічною інертністю, волого- та термостійкістю [6]. Для наповнення системи застосовано комплекс функціональних добавок з порошків лускатого, терморозширеного та силіційованого графітів, фторопласту, оксиду міді, а також базальтове тонке, супертонке та вуглецеве волокно [2, 6].

Методи електронної та оптичної мікроскопії (опрацювання фрактограм зламу, пластмасографічний та рентгенофазовий аналіз тощо) в поєднанні з методами ІЧ-спектроскопії та гель-золь фракцій [7] на сьогодні активно застосовуються у світовій практиці при проведенні такого роду досліджень. Вони дозволяють найбільш ретельно та реалістично оцінити характер розташування структурних складових, їх морфологію та геометрію, особливості взаємодії на межі розділу фаз, а також виявити мікро- та макродфекти структури.

Для підвищення ефективності пластмасографічного аналізу епоксидних композитів [8] вдосконалено технологію отримання зображень структур ЕКМ шляхом проведення додаткових операцій.

Дослідження отриманих макро- та мікроструктур епоксидних композитів проводили на оптичному мікроскопі МБС-9 при збільшенні (x30...100) та металографічному мікроскопі МІМ-10 (x100...600). Фрактограми зламу (для співставлення результатів) аналізували на скануючому електронному мікроскопі SUPERPROBE 733 фірми JEOL, Японія. Прискорююча напруга складала 25 кВ. У більшості випадків пластмасографічний зразок (мікрошліф) непрозорий для електронів, тому для дослідження мікроструктури з допомогою електронного мікроскопа застосовували напівпрямий метод досліджень. При використанні такого методу застосовують плівки-відбитки (репліки) товщиною 10...100 нм, які повністю відтворюють рельєф поверхні шліфа. Перед зняттям реплік мікрошліфи досліджували за допомогою оптичного мікроскопа, під час чого на поверхні позначали характерні місця. З таких зон надалі знімали репліки, які відтіняли золотом.

Ступінь тверднення матеріалів і покриттів визначали за вмістом гель-золь-фракції, що ґрунтується на здатності частини матеріалу епоксидного композиту, не зв'язаної у полімерну сітку, вимиватися розчинником в екстракторі Сокслета. Екстракцію зразків у формі пластин розміром 40x70 мм товщиною до 0,5 мм проводили в ацетоні протягом 8 год з наступним сушінням при температурі 393 К до сталої маси. Масу зразків до і після екстракції зважували на аналітичних лабораторних вагах з точністю до 0,0001 г.

У роботі також використано установки для обробки ультразвуком та ультрафіолетовим опроміненням епоксидних композитів ще на стадії формування.

**Обговорення результатів.** На основі багаточисельних системних досліджень адгезійної міцності ЕКМ, їх фізико-механічних та експлуатаційних характеристик при варіюванні режимів обробки та складу композицій із застосуванням методів математичного планування експериментів запропоновано класифікацію поділу матеріалів на групи з різною мірою полідисперсного наповнення: мало-, середньо-, та високонаповнені. В еквіваленті масових часток відносно 100 мас. ч. епоксидного в'язучого це складає 0,5-12 мас. ч., 12-100 мас. ч., 100 мас. ч. і більше відповідно.

При цьому для кожної групи виділяли характерні свої визначальні особливості-домінанти, що відображають їх структуру та властивості. Так, для першої групи слід відзначити прояв реологічних властивостей (седиментація, тиксотропія, життєздатність) композицій та їх чутливість до природи часток. Наприклад, із збільшенням маси окремо взятого інгредієнту в більшій мірі проявляються седиментаційні процеси. Їх можна локалізувати за рахунок регулювання життєздатності систем. У цьому випадку в'язкість композиції зростає вже на початкових етапах суміщення компонентів.

Найбільш ефективним способом використання таких композицій на практиці є їх застосування як покриттів. Цьому сприяє стабільний пік максимуму адгезійної міцності та монотонно зростаючі функції основних параметрів фізико-механічних характеристик при вмісті дисперсій до 6-12 мас.ч. на 100 мас. ч. зв'язувача, залежно від природи представлених інгредієнтів. Структура такої типової системи показана на рис. 1,а. Ступінь зшивання сітки зв'язувача є найвищою (показник гель-фракцій становить

92-94%). Зокрема, у випадку використання фторопласту, лускатого графіту та  $\text{CuO}$  (рис. 2) знаходиться у межах 90,5-92,2%.

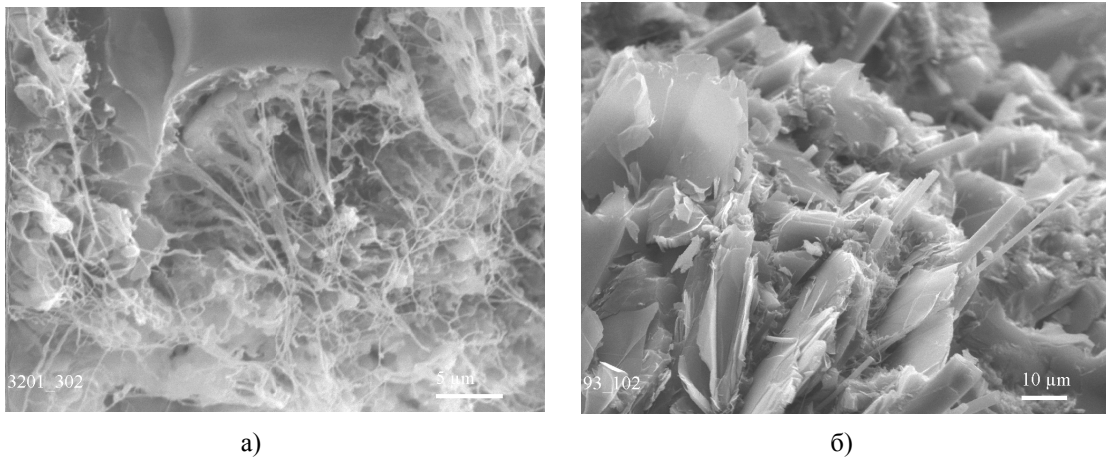


Рисунок 1 – Структура низько-(а) та середньо наповненого епоксидного композиту

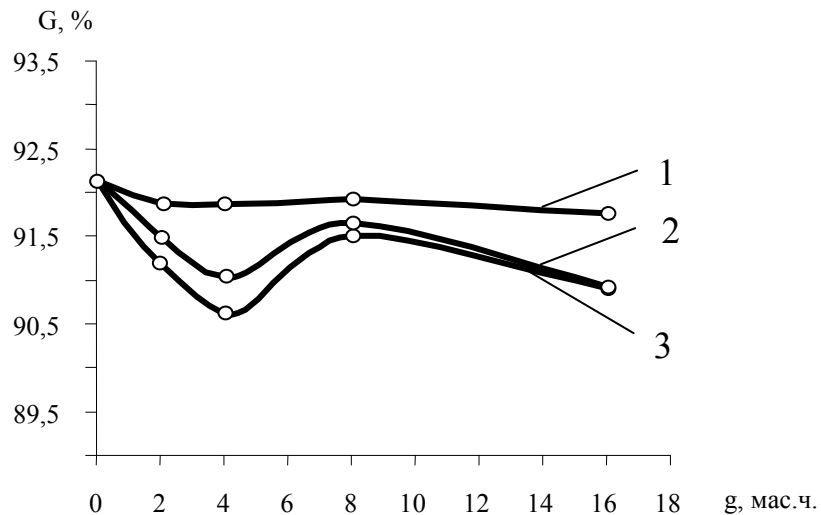


Рисунок 2 – Вплив наповнювачів на вміст гель-фракції в епоксикомпозиті:  
1 – Ф; 2 –  $\text{CuO}$ ; 3 – ЛГ

Структура середньонаповненої системи представлена на рис. 1,б. У цьому випадку спостерігали оптимальне поєднання реологічних характеристик зв'язувача та фізико-механічних властивостей при заданому співвідношенні інгредієнтів наповнення, що пояснюється максимальною сумарною взаємодією на межі розділу фаз та оптимальною компактністю такої системи. Для цієї групи зростає вага правильності вибору технології отримання композиту (ефективність ступінчастого режиму термічної обробки, механічне вимішування композицій тощо). Це забезпечує присутність мінімальної кількості для такої системи пор, регламентує їх величину, а також відповідну орієнтованість волокон у випадку використання волокнистого наповнювача.

Для високонаповненої системи, де зв'язувач перебуває у стані тонких граничних шарів, особливої ваги набуває природа вибраних інгредієнтів наповнення, їх геометричні параметри (наприклад, характер розвиненості поверхні часток, наявність окисних плівок на їх поверхні, фізико-хімічна активність складових тощо). Зростання цих показників вимагає зменшення ступеня наповнення системи для забезпечення стабільності характеристик [9].

Досліджуючи структурованість ЕКМ за ступенем зшивання структурної сітки зв'язувача, було встановлено ряд закономірностей:

1. Із збільшенням міри наповнення понад 2-5 мас. ч. спостерігали монотонне зниження ступеня зшивання, що пояснюється, насамперед, зменшенням сегментної рухливості ланок полімерного ланцюга.

2. В діапазоні незначного (0,5-12 мас. ч. на 100 мас. ч. епоксидного зв'язувача) та середнього (12-100 мас. ч. на 100 мас. ч. епоксидного зв'язувача) наповнення характеристика малочутлива до природи наповнювачів (див. рис. 2).

3. Кількість гель-фракції в системі достатньо чутлива до зовнішнього енергетичного впливу (рис. 3). Встановлено наявність взаємозв'язку між інтенсивністю фізичного модифікування і структурованістю матеріалу. При обробці відбувається видалення газових включень з матеріалу, підвищення змочуваності наповнювачів і кавітаційні процеси, що підвищують активацію макромолекул за рахунок виникнення активних радикалів. У результаті збільшення активності і рухливості сегментів макромолекул і радикалів поліпшується адсорбційна взаємодія інгредієнтів на межі в'язуче-наповнювачі. При цьому підвищується когезійна міцність системи, її монолітність, зменшується кількість і розмір пір.

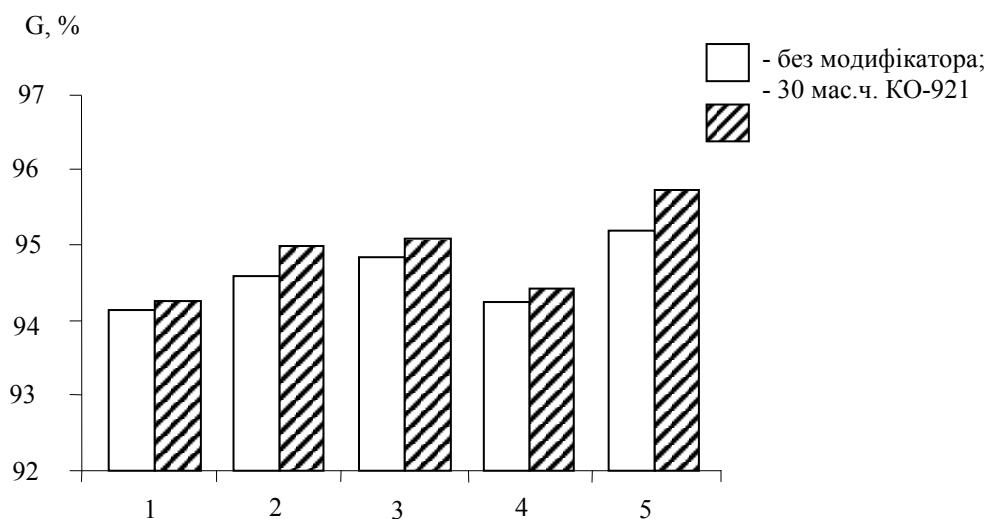


Рисунок 3 – Діаграма залежності вмісту гель-фракції від обробки у фізичних полях композитів: 1 – без обробки; 2 – обробка УФ-опроміненням; 3 – обробка УЗ; 4 – обробка магнітним полем; 5 – комплексна обробка УЗ та УФ опроміненням

Видимі навіть неозброєним оком дефекти-включення на поверхні шліфів з ЕКМ та пори, забруднені продуктами спрацювання при підготовці зразків для мікроскопічного аналізу, не дозволяють у повній мірі оцінити характер взаємодії на межі полімер-наповнювачі та топографію поверхонь часток за їх профілем.

У результаті експериментальних досліджень запропоновано вдосконалену методологію отримання зображення поверхні шліфа після його виготовлення, що полягає у наступному: зразок протирають гасом для зменшення зчеплення частинок алмазної пасти з його поверхнею. Після цієї операції проводять обробку зразка на полірувальному верстаті. При цьому на робочу поверхню круга (папір, тканина) наносять алмазну пасту типу АСМ-3/5 (дисперсність частинок 3...5 мкм). Після проведення операції "полірування" зразок промивають розчином етилового спирту для зняття залишків алмазної пасти. Отриману мікроструктуру шліфа паралельно контролювали мікроскопом МІМ-10. Операції повторювали до отримання максимально чистої поверхні, без яскраво виражених одиничних полос та рисок. Наступні операції здійснювали з використанням алмазної пасти типу АСМ-0,25/0 (дисперсність частинок 0,25...0,5 мкм) до повного зникнення дефектів.

Надалі, для усунення фрагментів розмазаного графіту чи інших продуктів шліфування та полірування, проводять плазмохімічну обробку поверхні полімерних шліфів у полі високоіонізованого газового розряду на установці типу ВУП-5М. При цьому оптимально підібраний режим обробки не змінює структури матеріалу, а лише дозволяє видалити продукти спрацювання, що утворились при механічній обробці досліджуваних поверхонь.

На завершальному етапі здійснювали додаткове ультразвукове промивання зразків в ультразвуковій ванні на приладі METASON 60 фірми STRUERS при оптимальному режимі 10 хв. у присутності різних середовищ. Найкращі результати отримані у середовищі етилового спирту. Показано, що додаткова ультразвукова обробка поверхні композитів сприяє її більш якісному очищенню від графітових включень і відповідній якості отриманого текстурного фрагменту, особливо на границі фаз системи епоксидна матриця-наповнювач.

У результаті проведених досліджень запропоновано оптимальну технологію отримання мікрошліфів з ЕКМ (таблиця 1).

Таблиця 1 – Технологія виготовлення шліфів методом пластмасографії

№ п/п	Назва операції	Обладнання, матеріали
1	Приготування композиції	Ваги лабораторні, ГОСТ 19491-74 Змішувач роторного типу
2	Заливання композиції у форму	Набір слюсарного інструменту
3	Термічна обробка зразків	Термічна повітряна камерна піч з горизонтальним розміщенням камери
4	Видалення зразка з форми із подальшим шліфуванням	Шліфувальний круг
5	Полірування зразка алмазною пастою, нанесеною на основу (папір, тканина)	Полірувальний стенд Алмазна паста
6	Спостереження структури на мікроскопі	Мікроскоп МБС-9
7	Промивання поверхні водно-спиртовим розчином	50% розчин етилового типу
8	Просушування зразка, спостереження за отриманою мікроструктурою. Повторне виконання операцій 5-7 до досягнення максимальної якості зображень поверхонь	Мікроскоп МІМ-10
9	Іонно-плазмова обробка зразка з контролюванням мікроструктури	Установка для іонно-плазмового травлення, МІМ-10
10	Ультразвукова обробка	Ультразвуковий перетворювач, сер-ще обробки – етиловий спирт

Результати досліджень шліфів із епоксидних композитів на різних етапах обробки представлено на рис. 4.

Слід відзначити максимальну чіткість отриманого зображення після кінцевої УЗ-обробки, що дозволяє досліджувати ПКМ не лише всередині матеріалу, але й аналізувати процеси на його поверхні. Це дає змогу отримувати додаткову інформацію при триботехнічних випробуваннях епоксидних композитів (рис. 5), що особливо важливо при формуванні на їх поверхні проміжних самоорганізованих структур у формі “третього тіла” [10].

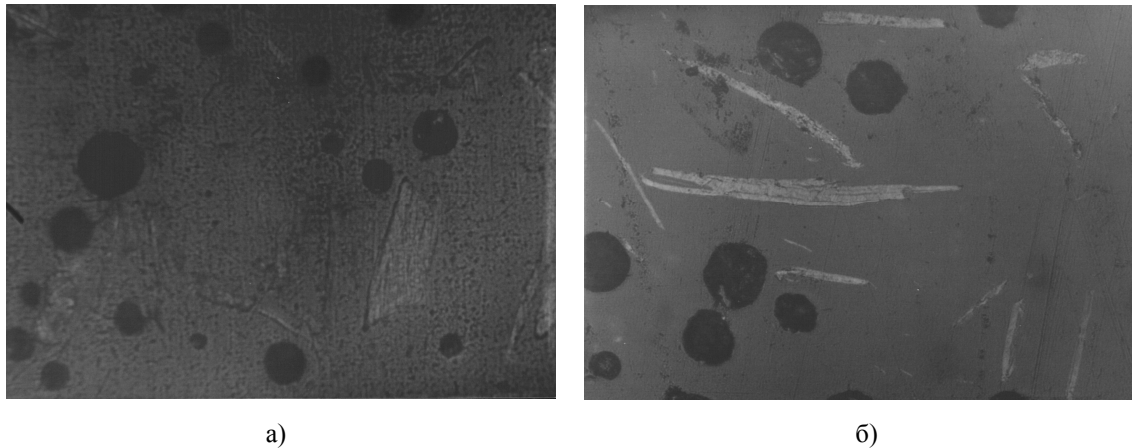


Рисунок 4 – Структура епоксидного композиту до (а) і після (б) додаткової плазмохімічної обробки. х400

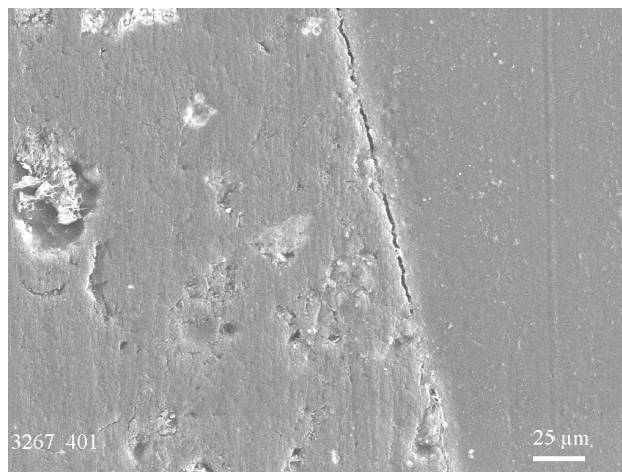


Рисунок 5 – Структура епоксидного композиту (з додатковою УЗ-обробкою поверхні шліфа) після фрикційного контакту – радіальний розріз

### Висновки

Таким чином, у роботі проаналізовано методи оцінювання та регулювання структури ЕКМ при використанні різного якісного і кількісного складу модифікаторів і наповнювачів, а також при застосуванні термічного і фізичного модифікування, показано основні варіанти управління процесами структуризації розроблених епоксидних композитів. Показано, що кількість гель-фракцій у системі обернено пропорційна ступеню її наповнення і чутлива до зовнішнього енергетичного впливу.

Отримання якісного зображення структури ЕКМ з різним ступенем полідисперсного наповнення можливе при комплексній обробці зразків шляхом попереднього шліфування та полірування за відповідною схемою з наступною іонно-плазмовою та ультразвуковою обробкою поверхонь матеріалів.

Подальші дослідження будуть спрямовані на систематизацію результатів вивчення структур створених епоксидних композитів за допомогою запропонованих методів, а також застосування методів комп'ютерного аналізу зображень за допомогою відомих програмних продуктів.

**Література**

1. Стухляк П.Д. Эпоксидные композиты для защитных покрытий. – Тернополь: Збруч, 1994. – 177 с.
2. Кашицкий В.П. Розробка захисних покриттів з підвищеною зносостійкістю на основі епоксидних композитів, модифікованих кремнійорганічним лаком КО-921: Автореф. дис... к-та техн. наук: 05.02.01 – Луцьк: ЛДТУ, 2006. – 20 с.
3. Букетов А.В., Стухляк П.Д., Кальба Є.М. Фізико-хімічні процеси при формуванні епоксикомпозитних матеріалів. – Тернопіль: Збруч, 2005. – 182 с.
4. Стухляк П.Д., Букетов А.В., Добровір І.Г. Епоксикомпозитні матеріали, модифіковані енергетичними полями. – Тернопіль: Збруч, 2008. – 208 с.
5. Берлин А.А., Вольфсон С.А., Ошмян В.Г., Еникполов Н.С. Принципы создания композиционных полимерных материалов. – М.: Химия, 1990. – 240 с.
6. Савчук П.П., Отченашенко О.А., Гулай О.І., Вплив природи кремнійорганічного модифікатора і умов тверднення на властивості епоксидних композитів // Наукові нотатки. - 2007. - №20. - С. 429-431.
7. Савчук П.П. Методы регулирования структуры и свойств многокомпонентных эпоксидных композиционных материалов // Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка. Материалы VIII-й международной научно-технической конференции (27-28 мая 2008 г., г. Минск). – Минск: ИПМ. – С. 101-102.
8. Гринюк В.Д., Шадрин А.А., Константинова С.П. и др. Пластмассографические методы анализа // Пластические массы. – 1991. - №8. – С. 56-58.
9. Савчук П.П. Розробка композиційних антифрикційних матеріалів на основі епоксидних смол, неорганічних і органічних наповнювачів для динамічно навантажених вузлів тертя: Автореф. дис. к-та техн. наук: 05.02.01 – Тернопіль: ТДПУ, 1999. – 18 с.
10. Косторнов А.Г., Савчук П.П. Трибологические свойства эпоксикремнийорганических композитов // HighMatTech. Матеріали міжнародної конференції (12 – 16 октября 2007 р, м. Київ). – Київ: ИПМ. – С. 368.

*Одержано 20.08.2008 р.*